# **JAPIO**

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rights reserved. 07066877 HAIR DYE COMPOSITION

Pub. No.: 2001-294519 [JP 2001294519 A] Published: October 23, 2001 (20011023)

**Inventor:** HAMADA HIROICHI

Applicant: KAO CORP

Application No.: 2000-113305 [JP 2000113305]

Filed: April 14, 2000 (20000414)

International Class: A61K-007/13; D06P-003/04

# **ABSTRACT**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hair dye composition providing a bright and vivid hair after the hair is dyed.

SOLUTION: This hair dye composition comprises (A) a fluorescent whitening dye and (B) a direct

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

# (19)日本国特許庁 (JP)

# ⑿ 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-294519 (P2001-294519A)

(43)公開日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(51) Int.Cl.	識別記号		FΙ		テーマコード(参考)	
A61K	7/13	•	A61K	7/13		4 C 0 8 3
D06P	3/04		D06P	3/04	В	4H057
	•	:			D	
			•		F	•
			•		Н	
	•		築杏蘭	欠 議未 兌	請求項の数3 (	DL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-113305(P2000-113305) (71)出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 (72)発明者 採田 博一東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内 (74)代理人 100068700 弁理士 有賀 三幸 (外4名)

最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57)【要約】

【解決手段】 (A) 蛍光増白染料及び(B) 直接染料を含有する染毛剤組成物。

【効果】 本発明染毛剤組成物を用いれば、染色後の毛 髪が明るく、かつあざやかになる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 蛍光増白染料及び(B) 直接染料 を含有する染毛剤組成物。

【請求項2】 (B) 直接染料が、酸性染料及び塩基性 染料から選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載 の染毛剤組成物。

【請求項3】 更に (C) 一般式 (1) ~ (4) で表わされる化合物から選択される1種以上の化合物を含有するものである請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

#### 【化1】

$$R^1$$
 (OCH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>)<sub>a</sub>OH (1)

(式中、 $R^1$ は水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 $R^2$ は単結合、メチレン基又エチレン基を示し、 $R^3$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、aは $0\sim2$ の整数を示す)

### 【化2】

(式中、 $R^7$ は炭素数 $1\sim18$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)

#### 【化4】

(式中、R<sup>8</sup>は水素原子、メチル基又はエチル基を示す)。

## 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、明るく、あざやかな色に染めることのできる染毛剤組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に 直接染料を用いる染毛剤の場合には、明るくあざやかな 色に染めることができないという欠点があった。更に染 料が色落ちしやすいという欠点もあった。また市販のつ や出し剤を併用した場合でもつやは出るが、毛髪の色を 明るくあざやかにはできなかった。

#### [0003]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者は、直接 染料による染毛効果を向上させるべく種々検討した結 果、直接染料に、それ自体は無色である蛍光増白染料を 組み合せれば、全く意外にも明るく、あざやかな色に染 めることができ、同時に色落ちしにくい染毛剤が得られ ることを見出した。

【0004】すなわち、本発明は(A)蛍光増白染料及び(B)直接染料を含有する染毛剤組成物を提供するものである。

#### [0005]

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)蛍光増白染料とは、近紫外部(330~380nm)の光を吸収し、可視部の短波長領域(400~450nm)に紫ないし青色の蛍光を発する白色ないし淡黄色染料であり、これ自体では無色に見えるものである。当該蛍光増白染料の化粧料への応用例としては、毛髪への光沢付与方法(特開平9-183714号)や髪に光沢を与えるためのシャンプー(特公昭48-17362号)等があるが、染毛剤への応用例、ひいては直接染料との組み合せによりいかなる作用が出現するかについては全く知られていない。

【0006】(A) 蛍光増白染料としては、ジスチルビ フェニリルやトリアジニルアミノスチルペン系等のスチ ルベン誘導体、ベンソオキサゾール誘導体、ナフタルイ ミド誘導体、ペンズイミダゾール誘導体、ピラゾリン誘 導体、クマリン誘導体等が挙げられる。市販品として は、チノパールCBS-X、チノパールMSP、ユビテ ックスBHT、ユピテックスNFW450%、ユピテッ クス2B(チパスペシャルティケミカルス社製)等のス チルベン誘導体;チノパールAMS-GX、チノパール 5BM-GX、チノパールUNPA-GX(チバスペシ ャルティケミカルス社製) 等のトリアジニルアミノスチ ルベン誘導体;ユピテックスWG-01 (チバスペシャ ルティケミカルス社製) 等のピラゾリン誘導体;ユピテ ックスBAC(チバスペシャルティケミカルス社製)等 のカチオン化イミダゾール誘導体;ユピテックスEM T、ユピテックスEBF250%(チパスペシャルティ ケミカルス社製) 等のオキサゾールやピレン誘導体;チ ノパールSWN(チバスペシャルティケミカルス社製) 等のクマリン誘導体が挙げられる。

【0007】これらの(A) 蛍光増白染料は、2種以上を用いるこもでき、染め上がりの明るさ、あざやかさの点から、本発明染毛剤組成中に合計で0.001~5重量%、特に0.005~4重量%、更に0.01~4重量%含有させるのが好ましい。

【0008】本発明染毛剤組成物に用いられる成分

(B) の直接染料としては、ニトロ染料、キノン染料、 アソ染料、アジン染料、アクリジン染料、オキサジン染料、トリフェニルメタン染料、キノリン染料、ザンセン 染料、インジゴイド染料、スチルベン染料、チアゾール 染料、更に天然染料等が挙げられる。これらのうち、酸 性染料又は塩基性染料が、非イオン性の染料に比べ、染 色性及び堅牢性の点から好ましい。

【0009】酸性染料としては、例えば赤色2号(C.I. 16185) 、赤色3号 (C. I. 45430) 、赤色102号 (C. I. 16255) 、赤色104号の(1) (C.I.45410) 、赤色1 05号の(1) (C. I. 45440)、赤色106号 (C. I. 451 00) 、黄色4号 (C. I. 19140) 、黄色5号 (C. I. 1598) 5) 、緑色3号 (C. I. 42053) 、青色1号 (C. I. 4209 0) 、青色2号 (C. I. 73015) 、赤色201号 (C. I. 1585 0) 、赤色227号 (C. I. 17200) 、赤色230号の (1) (C. I. 45380)、赤色231号(C. I. 45410)、赤 色232号 (C. I. 45440)、だいだい色205号 (C. I. 1 5510) 、だいだい色207号 (C.I.45425) 、黄色20 2号の(1) (C. I. 45350)、黄色203号 (C. I. 4700 5)、緑色201号 (C.I.61570)、緑色204号 (C.I. 59040) 、緑色205号 (C.I.42095) 、青色202号 (C. I. 42052) 、育色205号 (C. I. 42090) 、かっ色2 0 1号 (C. I. 20170) 、赤色4 0 1号 (C. I. 45190) 、赤 色502号 (C. I. 16155)、赤色503号 (C. I. 1615 0)、赤色504号 (C.I.14700)、赤色506号 (C.I. 15620)、だいだい色402号 (C. I. 14600)、黄色40 2号 (C. I. 18950) 、黄色403号の(1) (C. I. 1031 6) 、黄色406号 (C. I. 13065) 、黄色407号 (C. I. 18820) 、緑色401号 (C.I.10020) 、緑色402号 (C. I. 42085) 、紫色4 0 1 号 (C. I. 60730) 、黒色4 0 1号 (C. I. 20470) 、アシッドブラック 5 2 (C. I. 1571 1)、アシッドブルー1 (C. I. 42045)、アシッドブルー 3 (C. I. 42051) 、アシッドブルー 6 2 (C. I. 62045) 、 アシッドプラウン13 (C. I. 10410) 、アシッドグリー ン50 (C. I. 44090)、アシッドオレンジ3 (C. I. 1038 5) 、アシッドオレンジ6 (C. I. 14270) 、アシッドレッ ド14 (C. I. 14720)、アシッドレッド35 (C. I. 1806) 5) 、アシッドレッド73 (C. I. 27290) 、アシッドレッ ド184 (C. I. 15685) 、ブリリアントプラック1 (C.

【0010】塩基性染料としては、例えばベーシックブルー7 (C. I. 42595)、ベーシックブルー26 (C. I. 44045)、ベーシックブルー99 (C. I. 56059)、ベーシックバイオレット10 (C. I. 45170)、ベーシックバイオレット10 (C. I. 45170)、ベーシックブラウン16 (C. I. 12250)、ベーシックブラウン17 (C. I. 12251)、ベーシックレッド2 (C. I. 50240)、ベーシックレッド20 (C. I. 11055)、ベーシックレッド76 (C. I. 12245)、ベーシックレッド118 (C. I. 12251:1)、ベーシックイエロー57 (C. I. 12719);特公昭58-2204号、特開平9-118832号等に記載されている、芳香環の側鎖に4級化窒素原子を含有する塩基性染料;特表平10-502946号、特開平10-182379号等に記載されている、次式

I. 28440) 等が挙げられる。

で表わされる、非局在化していても良い4級化窒素原子 及び-Z=N-結合(Zは窒素原子又は-CH-基を示す)を含有する塩基性染料などが挙げられる。

【0011】 【化5】

$$H_3C-N^+$$
  $CH=N-N-CH_3SO_4$ 

$$\begin{array}{c|c} N & CH_3 \\ \hline \begin{pmatrix} N & N = N \\ N & CH_3 \\ \end{array} & NH_2 & C\ell \end{array}$$

【0012】また、酸性染料及び塩基性染料以外の直接 染料としては、例えば2ーアミノー3ーニトロフェノー ル、2ーアミノー4ーニトロフェノール、2ーアミノー 5ーニトロフェノール、4ーアミノー3ーニトロフェノー ール、2ーアミノー6ークロロー4ーニトロフェノー ル、4ーヒドロキシプロピルアミノー3ーニトロフェノー ル、3ーニトロパラヒドロキシエチルアミノフェノー ル、2ーニトロパラフェニレンジアミン、4ーニトロオ ルトフェニレンジアミン、4ーニトロメタフェニレンジ アミン、6ーニトロオルトトルイジン、6ーニトロパラ トルイジン、ヒドロキシエチルー2ーニトロパラトルイ ジン、N、N'ービス(2ーヒドロキシエチル)-2ー ニトロパラフェニレンジアミン、2-クロロー5-ニト ローN-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2 ーニトロー5ーグリセリルメチルアニリン、3ーメチル アミノー4ーニトロフェノキシエタノール、N-エチル -3-ニトロPABA、ピクラミン酸、2-ヒドロキシ エチルピクラミン酸、4-ニトロフェニルアミノエチル ウレア、紫色 2 0 1号 (C. I. 60725) 、ソルベントイエ ロー44 (C. I. 56200)、ディスパーズレッド17 (C. I. 11210) 、ディスパーズパイオレット1 (C. I. 6110 0)、ディスパーズバイオレット4 (C. I. 61105) ディス パーズブルー3 (C. I. 61505)、ディスパーズブルー7 (C. I. 62500) 、HCプルーNo. 2、HCプルーNo. 8、 HCオレンジNo. 1、HCオレンジNo. 2、HCレッドN 0.1、HCレッドNo. 3、HCレッドNo. 7 、HCレッ FNo. 8、HCレッドNo. 10、HCレッドNo. 11、H CレッドNo. 13、HCレッドNo. 16、HCパイオレッ トNo. 2、HCイエローNo. 2、HCイエローNo. 5、H CイエローNo. 6、HCイエローNo. 7、HCイエローN o. 9、HCイエローNo. 12等が挙げられる。

【0013】成分(B)の直接染料は、2種以上を用いることもでき、染毛剤組成物中の含有量は、所望の染毛力等により異なるが、全組成中に合計で0.001~5重量%、特に0.005~5重量%、更に0.01~4重量%含有させるのが好ましい。

【0014】本発明染毛剤組成物には、染毛効果及び明るさやあざやかさを更に向上させる目的で、浸透促進溶剤、特に(C)一般式(1)~(4)で表わされる化合物から選択される1種以上の化合物を含有させるのが好ましい。

[0015] 【化6】

$$R^1$$
 (OCH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>)<sub>a</sub>OH (1)

【0016】(式中、 $R^1$ は水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 $R^2$ は単結合、メチレン基又エチレン基を示し、 $R^3$ は水素原子、メチル基又はエチル基を示し、aは $0\sim2$ の整数を示す)

[0017] 【化7]

【0018】R<sup>5</sup>(式(中)C内では水海(水子、人子)ル基又はエチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、R<sup>6</sup>は水素原子又は炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、bは1~3の整数を示す)

[0019] [化8]

【0020】(式中、R<sup>7</sup>は炭素数1~18の直鎖又は 分岐鎖のアルキル基を示す)

【0021】 【化9】

【0022】 (式中、R<sup>8</sup>は水素原子、メチル基又はエ チル基を示す)。

【0023】本発明で用いる成分(C)の化合物のうち、一般式(1)で表わされるものとしては、ベンジルアルコール、2ーベンジルオキシエタノール等が挙げられる。一般式(2)中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。化合物(2)としては、2-n-プトキシエタノール、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。一般式(3)中、R<sup>7</sup>としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の炭素数1~6のアルキル基が好ましく、化合物(3)としては、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。一般式(4)としては、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0024】成分(C)の化合物は2種以上を用いることもでき、全組成中に合計で $0.5\sim50$ 重量%、特に $1\sim40$ 重量%、更に、 $5\sim30$ 重量%含有させるのが好ましい。

【0025】本発明染毛剤組成物には、塗布性、操作性等を向上させる目的で(D)水溶性高分子を含有させるのが好ましい。当該(D)水溶性高分子としては、グアーガム、ローカストピーンガム、カラギーナン、カラヤガム、アラピアガム、トラガロントガム、キサンタンガム等の天然高分子;ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース系高分子;ポリピニルアルコール、ポリピニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシピニルポリマー等の合成高分子;アルキレンオキシド変性キサンタンガム等に好ましい。

【0026】これらの(D) 水溶性高分子は2種以上を用いることもでき、合計で染毛剤組成物の粘度を1000~50000mPa・sとする量、特に0.1~10重量%、更に0.5~5重量%含有させるのが好まし

【0027】本発明の染毛剤組成物のpHは、成分(B)として主に酸性染料を用いる場合にはpH2~6、特にpH2.5~4が好ましく、成分(B)として主に塩基性染料を用いる場合には、pH6~11、特にpH7~10が好ましい。pHがこれらの範囲であれば、十分な染色効果が得られるとともに、皮膚への刺激の問題もなく好ましい。これらのpHの調整は、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸等の有機酸;リン酸、塩酸、等の無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリを適宜組み合せて行うのが好ましい。

【0028】本発明の染毛剤組成物には、前配成分のほか、通常の化粧品等に用いられる成分、例えば界面活性剤、カチオン性重合体、低級アルコール、ポリオール、油性成分、シリコーン誘導体、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、殺菌剤、噴射剤等を、適宜配合でき、通常の方法に従って製造され、非酸化型の染毛剤組成物とすることができる。その形態としては、ジェルタイプ、液状タイプ、ムースタイプ等が挙げられる。

【0029】本発明の染毛剤組成物を使用するには、例えば櫛やブラシ等に適量を受け取って頭髪に塗布し、塗布後1~30分間程度放置してから洗い流せば良い。

[0030]

# 【実施例】実施例1

表1に示す染毛剤組成物を常法により製造した。得られた組成物2gをヤギ毛1gに均一に塗布し、25℃の室内で15分間放置した後、濯ぎ流し、次いで表2の組成のシャンプーで洗浄し、乾燥した。このヤギ毛についてし値、a値、b値を、色彩色差計(ミノルタ CR-300)を用いて測定した。

【0031】また専門パネラー10名による色の評価を行い、色が明るく鮮やか:5点、色がやや明るく、鮮やか:3点、色が暗くくすむ:1点とし、評価を行った。この平均点4点以上を $\odot$ 、2.5点以上をO、2.4点以下を $\Delta$ とし、パネラー評価を記入した。得られた結果を表1に示す。

[0032]

【表1】

(重量%)

		比較品		
	1	2	3	1
チノパールCBS-X(100%)	0.5	3	_	-
ユピテックスBAC(18%)		-	8	<b>-</b>
<b>黒色401号</b>	0.1	0.1	0.1	0.1
紫401号	0. 02	0.02	0.02	0.02
橙色205号	0.3	0.3	0.3	0.8
赤色227号	0.02	0.02	0.02	0.02
プロピレンカーポネート	15	15	15	15
ポリエーテル変性シリコーン	1	1	1	1
エタノール	4	6	10	10
乳酸	3. 5	3.5	8.5	8.5
液体苛性ソーダ	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整
ヒドロキシエチルセルロース	1.5	1.5	1.5	1.5
精製水	パランス	パランス	パランス	パランス
L	53. 63	62.13	62. 24	40.5
<u> </u>	14.64	19.87	17.5	12.3
b	26. 78	28.07	31.16	20.85
ΔE(比較例との差)	14.5958008	24.02686	24.61633	_
パネラー評価	0	0	0	Δ

 $\Delta E: \sqrt{(L_2-L_1)^2+(a_2-a_1)^2+(b_2-b_1)^2}$  ( $L_1$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ は比較品の値、 $L_2$ ,  $a_2$ ,  $b_2$ は本発明品の値) チノパールCBS-4:4,4'-ジスチリルピフェニル誘導体(チパスペシャルケミカルズ) ユビテックスBAC:ペンズイミダゾール誘導体(チパスペシャルケミカルズ)

[0033]

[表2]

 ラウリル硫酸トリエタノールアミン
 15 (重量%)

 ラウリン酸ジエタノールアミン
 1

 EDTA-2Na
 0.5

 安息香酸ナトリウム
 0.5

 クエン酸
 適量 (pH5.5に関整)

 エ
 パランス

【0034】表1より、直接染料に蛍光増白染料を併用すると、直接染料単独の場合に比べて、明るさを示す基準ΔΕが顕著に増大し、飛躍的に色が明るくなっている

ことがわかる。更に、明るさが向上したことに伴い、色 があざやかに見える効果が得られることがわかった。

【0035】このヤギ毛を、更に、表2に示すシャンプ

ー (2.5g) で洗浄を5回行い、乾燥した。このヤギ 毛についてL値、a値、b値を上記と同様に測定した。 その結果、表3に示すように、本発明品1は色落ちしに くいことがわかった。

【0036】 【表3】

# ΔE 本発明品1 1.6 比較品1 3.7

#### [0037]

【発明の効果】本発明染毛剤組成物を用いれば、染色後 の毛髪が明るく、かつあざやかになる。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB032 AC032 AC102 AC171 AC302 AC792 AC841 AC842 AC851 AC852 AD162 AD282 BB21 CC36 DD23 EE06 EE07 EE26 4H057 AA01 BA01 BA02 BA03 BA04

4H057 AA01 BA01 BA02 BA03 BA04 CA37 CB16 CB19 CB27 CC02 DA01 DA21